

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 8 8 0 0
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 8 8 0 0]

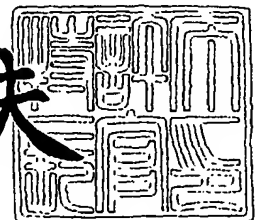
出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 P240034
【提出日】 平成15年 4月 2日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 B60C 9/00
【発明の名称】 ゴム付き繊維材料及び空気入りタイヤ
【請求項の数】 5
【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社 ブリヂス
トン 技術センター内

【氏名】 滝村 護

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712186

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム付き繊維材料及び空気入りタイヤ

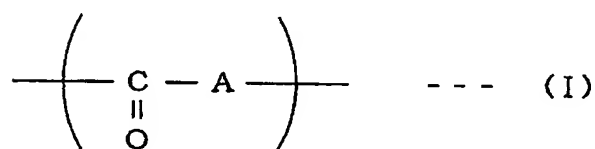
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気入りタイヤのカーカスプライに用いられるゴム付き繊維材料であって、

前記ゴム付き繊維材料が

下記式 (I) :

【化 1】



(式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰返し単位において同一でも異なってもよい)

で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラスを有することを特徴とするゴム付き繊維材料。

【請求項 2】 前記コーティングゴムが60%以上の反発弾性率を有する請求項 1 記載のゴム付き繊維材料。

【請求項 3】 前記【化 1】中のAがエチレン基である請求項 1 又は 2 記載のゴム付き繊維材料。

【請求項 4】 カーカスプライを備える空気入りタイヤであって、

前記カーカスプライが前記【化 1】で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆するコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラスを有することを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 5】 前記空気入りタイヤが乗用車用タイヤである請求項 4 記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ポリケトンの繊維とコーティングゴムとからなるカーカスプライ用のゴム付き繊維材料に関し、特に、本発明は、かかるゴム付き繊維材料からなるカーカスプライを備える空気入りタイヤに関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、乗用車用ラジアルタイヤのカーカスプライには、一般的には、ポリエチレンテレフタレート（以下、単に、「PET」と称する。）の繊維が使用されている。また、近年、増加傾向にある超高性能（Ultra High Performance）車や、タイヤサイド部の発熱がシビアなサイズのタイヤのカーカスプライには、レーヨンの繊維が使用されている。

【0003】

しかしながら、PETの繊維は高温時の接着性（耐熱接着）に問題があり、近年の高性能車の増加傾向には追従しえない面があり、また、一方のレーヨンの繊維も、前述の高性能車の増加傾向に対し、供給面に難があり、従って、前記2材質に替わるものとして、高弾性であり、かつ耐熱接着性にも優れる脂肪族ポリケトン繊維が注目されている（例えば、特許文献1～4参照）。

【0004】**【特許文献1】**

特開2000-190705号公報

【特許文献2】

特開2000-264012号公報

【特許文献1】

特開2001-334807号公報

【特許文献1】

特開2002-307908号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、上記従来例には、以下の問題の生じる虞があることを見出した。

脂肪族ポリケトン繊維をカーカスプライに用いれば、PET及びレーヨンに比べ高弾性かつ耐熱接着に優れる点から、タイヤサイド〜ビード部にかけて負荷が掛かる耐久評価（ドラム試験）等で、大幅な性能向上が見込めるはずである。しかし、本発明者の研究によれば、PET及びレーヨンをカーカスプライに用いる場合のトリート用コーティングゴムを、脂肪族ポリケトン繊維でそのまま組み合わせる場合、ゴム〜コード界面における剛性段差が大きくなり、応力集中を招くことから、大幅なドラムアップまでには繋がらないことが知見された。

【0006】

本発明の課題は、上記問題点を解決するため、ポリケトンの繊維とそれを被覆するコーティングゴムとの間の剛性バランスやロス特性等を適正化することである。

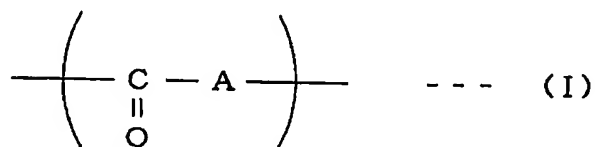
【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、空気入りタイヤのカーカスプライに用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が

下記式（I）：

【化2】



（式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰返し単位において同一でも異なってもよい）

で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラスを有することを特徴とするゴム付き繊維材料に係るものである。また、本発明は、かかるゴム付き繊維

材料からなるカーカスプライを備える空気入りタイヤに係るものである。

【0008】

本発明は、ポリケトンの繊維を被覆しているゴムの物性を2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラス（以下、「100%伸長時モジュラス」を、単に、「M₁₀₀」と称する。）の所定範囲に規定し、このようにして形成されるゴム付き繊維材料をカーカスプライに適用することによって、耐久性に優れた空気入りタイヤが得られるという知見に基づくものである。

【0009】

本発明者は、乗用車用ラジアルタイヤ用カーカスプライの材質として、ポリケトンの繊維を使用する場合のコーティングゴムについて、その物性を検討した。

【0010】

その結果、本発明者は、コーティングゴムの物性を所定範囲内に規定することによって、PET及びレーヨンをカーカスプライに用いる場合のトリート用コーティングゴムとは異なり、ポリケトンの繊維から成るコードとゴムとの界面における剛性段差が小さくなり、応力集中が抑制され、大幅なドラムアップに繋がることを突き止め、本発明に到達した。

【0011】

本発明では、高弾性率かつ高ロスのポリケトンの繊維に、所定の高弾性率かつ低ロスのコーティングゴムを適用することにより、ポリケトンの繊維／ゴムの剛性バランスやロス特性に著しく優れたゴム付き繊維材料を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の実施をする形態について説明する。

(1) ゴム付き繊維材料

ポリケトンの繊維と前記繊維を被覆するコーティングゴムとからなる。カーカスプライ用のものである。カーカスプライに用いるのに適切な形状及び物性を有する。ポリケトンの繊維以外の繊維、例えば、PET、レーヨンからなる繊維、かかる繊維を被覆するゴム、他のゴム層、充填剤等を含んでいてもよい。かかるゴム付き繊維材料は、カーカスプライとしてそのまま用いることもできるが、そ

の後の適切な処理により、種々の中間品を経て、最終製品、特に、空気入りタイヤのカーカスプライとして適用することができる。

【0013】

(2) ポリケトンの繊維

該ポリケトンは、分子中にCO単位（カルボニル基）とエチレン性不飽和化合物由来の単位とが配列された交互共重合体、即ち、高分子鎖中で各CO単位の隣に、例えばエチレン単位等のオレフィン単位が一つずつ位置する構造である。また、該ポリケトンは、一酸化炭素と特定のエチレン性不飽和化合物一種との共重合体であってもよく、一酸化炭素とエチレン性不飽和化合物二種以上との共重合体であってもよい。式（I）中のAを形成するエチレン性不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン、スチレン等の不飽和炭化水素化合物、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ビニルアセテート、ウンデセン酸等の不飽和カルボン酸又はその誘導体、更にはウンデセノール、6-クロロヘキセン、N-ビニルピロリドン、及びスルニルホスホン酸のジエチルエステル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよいが、特にポリマーの力学特性や耐熱性等の点から、エチレン性不飽和化合物としてエチレンを主体とするものを用いたポリケトンが好ましい。

【0014】

エチレンと他のエチレン性不飽和化合物とを併用する場合、エチレンは、全エチレン性不飽和化合物に対し、80モル%以上になるように用いるのが好ましい。80モル%未満では得られるポリマーの融点が200℃以下になり、得られる有機繊維コードの耐熱性が不十分となる場合がある。有機繊維コードの力学特性や耐熱性の点から、エチレンの使用量は、特に全エチレン性不飽和化合物に対し90モル%以上が好ましい。前記のポリケトンは、公知の方法、例えばヨーロッパ特許公開第121965号、同第213671号、同第229408号及び米国特許第3914391号明細書に記載された方法に従って製造することができる。

【0015】

本発明にかかる有機繊維コードに用いられるポリケトンの重合度は、 m -クレゾール中、 60°C で測定した溶液粘度が $1.0 \sim 10.0 \text{ dL/g}$ の範囲にあるのが好ましい。溶液粘度が 1.0 dL/g 未満では、得られる有機繊維コードの力学強度が不十分となる場合があり、コードの力学強度の観点から、溶液粘度が 1.2 dL/g 以上であるのが更に好ましい。一方、溶液粘度が 10.0 dL/g を超えると、繊維化時の熔融粘度や溶液粘度が高くなりすぎて紡糸性が不良となる場合があり、紡糸性の観点から、溶液粘度が 5.0 dL/g 以下であるのが更に好ましい。繊維の力学強度及び紡糸性を考慮すると、溶液粘度は $1.3 \sim 4.0 \text{ dL/g}$ の範囲が特に好ましい。

【0016】

上記ポリケトンの繊維化方法は、特に限定されないが、一般的には熔融紡糸法又は溶液紡糸法が採用される。熔融紡糸法を採用する場合には、例えば特開平1-124617号公報に記載の方法に従って、ポリマーを通常、融点より 20°C 以上高い温度、好ましくは融点より 40°C 程度高い温度で熔融紡糸し、次いで、通常、融点より 10°C 以下低い温度、好ましくは融点より 40°C 程度低い温度において、好ましくは3倍以上の延伸比で、更に好ましくは7倍以上の延伸比で延伸処理することにより、容易に所望の繊維を得ることができる。

【0017】

一方、溶液紡糸法を採用する場合、例えば特開平2-112413号公報に記載の方法に従って、ポリマーを例えばヘキサフルオロイソプロパノール、 m -クレゾール等に $0.25 \sim 20$ 質量%、好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量%の濃度で溶解させ、紡糸ノズルより押し出して繊維化し、次いでトルエン、エタノール、イソプロパノール、 n -ヘキサン、イソオクタン、アセトン、メチルエチルケトン等の非溶剤浴、好ましくはアセトン浴中で溶剤を除去、洗浄して紡糸原糸を得、さらに（融点 -100°C ） \sim （融点 $+10^{\circ}\text{C}$ ）、好ましくは（融点 -50°C ） \sim （融点）の範囲の温度で延伸処理することにより、所望のフィラメントを得ることができる。また、このポリケトンには、熱、酸素等に対して十分な耐久性を付与する目的で酸化防止剤を加えることが好ましく、また必要に応じて艶消し剤、顔料、帯電防止剤等も配合することができる。

【0018】**(3) コーティングゴム**

ポリケトンの繊維（以下、単に、「PK繊維」と称する。）を被覆しているゴムである。かかるコーティングゴムは、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下のM₁₀₀を有する。かかる範囲のM₁₀₀より上でも下でも、PK繊維とコーティングゴムとの剛性段差の影響がでて、繊維とゴムとの界面のセパレーション性（例えば、ドラムにて検出することができる。）が悪くなる。

【0019】

かかるコーティングゴムは、PK繊維と同程度の高弾性率で、かつPK繊維に比べ低ロスである。かかる高弾性率で、かつ低ロスのコーティングゴムは、ゴム付き繊維材料として、PK繊維／ゴムの剛性バランス及びロス特性を適正化することができる。コーティングゴムは、好ましくは、60%以上の反発弾性率（Resilience）を有する。

【0020】

コーティングゴムは、PK繊維を被覆する限り、種々の形状からなることができる。代表的には、被膜、シート等である。

【0021】

コーティングゴムは種々のゴム組成物からなることができる。かかるゴム組成物は、ゴム成分に対し、必要に応じて、種々の添加剤が配合されたものである。代表的には、かかるゴム組成物は加硫処理された加硫ゴム組成物である。

【0022】**(4) 被覆**

上述のコーティングゴムが形成されるように行う。PK繊維は、ゴム組成物を用いて、浸漬、塗布、貼り合わせ等の公知の方法に従って被覆される。PK繊維は、ゴムによる被覆に先立って前処理することができる。

【0023】

被覆後に得られる被覆PK繊維は、所定物性のコーティングゴムが形成されるように、任意の後処理を行うことができる。非加硫のゴム組成物が被覆されている場合には、その後に加硫処理を行うことができる。

【0024】

(5) カーカスプライ

P K繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなる。かかるカーカスプライは、上述のゴム付き繊維材料からなることができる。カーカスプライは空気入りタイヤの所定位置に配置される。

【0025】

上述のような非加硫のゴム組成物を用いる場合、カーカスプライ用のゴム付き繊維材料は、空気入りタイヤの所定位置において上述の被覆P K繊維を加硫することによって得ることができる。

【0026】

カーカスプライは、上述のコーティングゴムの物性が損なわれない限り、種々のP K繊維の形状、配置、被覆形態等を有することができる。

【0027】

(6) 空気入りタイヤ

上述のカーカスプライを備える。カーカスプライの配置等は、公知の空気入りタイヤのように種々に設定することができる。かかる空気入りタイヤには、乗用車用タイヤ、安全タイヤ、重荷重用タイヤ等の種々のタイヤが含まれる。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を、実施例に基づいて詳細に説明する。

(実施例1)

表1に示すコードとコーティングゴムとからなるカーカスプライ用ゴム付き繊維材料を製造する。コード材質はP K繊維であり、コーティングゴムは3.0 MPaのM100及び70%の反発弾性率を有する。なお、コーティングゴムのM100及び反発弾性率は、それぞれ、JIS-K-6251-1993及びJIS-K-6255-1996に従って測定する。

【0029】

(実施例2)

実施例1において、コーティングゴムのM100及び反発弾性率を、それぞれ

、5.0MPa及び72%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

【0030】

(比較例1)

実施例1において、コード材質をPETに変え、コーティングゴムのM100及び反発弾性率を、それぞれ、2.0MPa及び60%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

【0031】

(比較例2)

比較例1において、コード材質をレーヨンに変える以外は、比較例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

【0032】

(比較例3)

比較例2において、コーティングゴムのM100及び反発弾性率を、それぞれ、3.0MPa及び70%に変える以外は、比較例2と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

【0033】

(比較例4)

実施例1において、コーティングゴムのM100及び反発弾性率を、それぞれ、2.0MPa及び60%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

【0034】

(比較例5)

実施例1において、コーティングゴムのM100及び反発弾性率を、それぞれ、6.0MPa及び65%に変える以外は、実施例1と同様にしてゴム付き繊維材料を製造する。

【0035】

(性能評価)

実施例1及び2、及び比較例1～5で得られる各ゴム付き繊維材料をカーカス

プライ用として乗用車用タイヤに適用し、ビード部耐久ドラム試験（一例として、BFドラム）を用いて評価する。結果を表1に示す。各カーカスプライを、タイヤサイズ：195/65R14、タイヤ内圧：300kPa及びリムサイズ：6J-14の試作タイヤに通常のように適用し、規定荷重の200%の一定荷重をかけ、60km/hの一定速度で走行し、ライフをみる。比較例1のカーカスプライを備えるタイヤの迫出し量を指数100とし、ライフ（長い）方向で指数100以上になるよう算出する。

【0036】

【表1】

			実施例					比較例				
			1	2				1	2	3	4	5
ゴム付き繊維	コード	コード材質	PK繊維	PK繊維				PET	レーヨン	レーヨン	PK繊維	PK繊維
	コーティン	M ₁₀₀ (MPa)	3.0	5.0				2.0	2.0	3.0	2.0	6.0
	グゴム	反発弾性率(%)	70	72				60	60	70	60	65
ビード部耐久ドラム(指数)			155	175				100	105	109	115	112

【0037】

表1に示すように、実施例1及び2のカーカスプライは、いずれも、乗用車用タイヤ（PSR）に適用する場合、比較例1～5のものよりも著しく高いビード耐久性を提供する。

【0038】

【発明の効果】

本発明によれば、高弾性率かつ高ロスのパッケージ繊維に、所定の高弾性率かつ低ロスのコーティングゴムを被覆するので、ゴム付き繊維材料のパッケージ繊維／ゴムの剛性バランスやロス特性が改善される。特に、かかるゴム付き繊維材料をカーカスプライとして用いる場合、空気入りタイヤの耐久性を著しく向上させることができる。

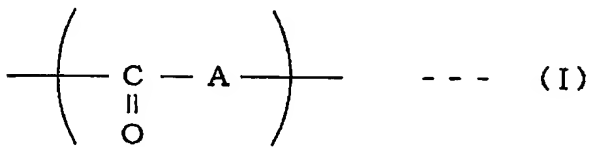
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリケトンの繊維とそれを被覆するコーティングゴムとの間の剛性バランスやロス特性等を適正化する。

【解決手段】 空気入りタイヤのカーカスプライに用いられるゴム付き繊維材料であって、前記ゴム付き繊維材料が
下記式（I）：

【化1】



（式中、Aはエチレン性結合によって重合されたエチレン性不飽和化合物由来の部分であり、各繰返し単位において同一でも異なってもよい）

で表される繰返し単位から実質的になるポリケトンの繊維と前記繊維を被覆しているコーティングゴムとからなり、前記コーティングゴムが、2.5MPa以上で、かつ5.5MPa以下の100%伸長時モジュラスを有することを特徴とするゴム付き繊維材料に係るものである。また、かかるゴム付き繊維材料からなるカーカスプライを備える空気入りタイヤに係るものである。

【選択図】 なし

特願 2003-098800

出願人履歴情報

識別番号

[000005278]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都中央区京橋1丁目10番1号

氏名

株式会社ブリヂストン